



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10064503 A**(43) Date of publication of application: **06.03.98**

(51) Int. Cl.

H01M 2/16
B32B 5/18
B32B 5/24
H01M 10/40
// C08J 9/28

(21) Application number: **09070820**(22) Date of filing: **06.03.97**(30) Priority: **12.06.96 JP 08174096**(71) Applicant: **TOYO CLOTH KK**

(72) Inventor: **TAKE KATSUO**
MATSUI SEIICHIRO
HIYUGO TOYOAKI
KAMIBAYASHI KAICHIROU
MIURA AKIRA
MAEDA SHIZUO
WATANABE SHIRO

(54) LITHIUM ION BATTERY**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a battery which is good in battery efficiency and less hazardous in liquid leakage by using a polyfluoro vinylidene fine porous film in a separator of the lithium ion battery.

SOLUTION: By a method including a wet film molding process, dissolving polyfluorovinylidene in a solvent flow extending this dope on a mold release material thereafter immersed in water containing dimethyl

formamide and solidified, and a process swelling an obtained fine porous film thereafter impregnated with an electrolyte, a separator film is manufactured. Then, this separator is formed as an electrolyte layer, this layer is interposed by a positive/negative electrode, so as to constitute a battery. The flow extended dope is impregnated with a fiber reinforcing base material or it is buried, mechanical strength of the fine porous film is improved.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-64503

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P
B 3 2 B 5/18			B 3 2 B 5/18	
	5/24	1 0 1	5/24	1 0 1
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
// C 0 8 J 9/28	1 0 2		C 0 8 J 9/28	1 0 2
審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平9-70820

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月6日

(31) 優先権主張番号 特願平8-174096

(32) 優先日 平8(1996) 6月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222255

東洋クロス株式会社

大阪府泉南市樽井6丁目29番1号

(72) 発明者 竹 勝生

大阪府泉南市樽井6丁目29番1号 東洋ク
ロス株式会社内

(72) 発明者 松井 誠一郎

大阪府泉南市樽井6丁目29番1号 東洋ク
ロス株式会社内

(72) 発明者 兵庫 豊晃

大阪府泉南市樽井6丁目29番1号 東洋ク
ロス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤芳 寛治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【目的】 セパレータの改良によるリチウムイオン電池の性能向上

【構成】 ポリフッ化ビニリデンを溶剤に溶解し、このドープを離型材上に流延した後、これをジメチルホルムアミドを含む水中に浸漬して凝固させる湿式成膜工程と、得た細孔膜を膨潤させた後、電解液を含浸させる工程とを、含む方法でセパレータ膜を作成し、該セパレータを、電解質層として、これを正負電極で挟み電池を構成する。更に流延したドープに繊維補強基材を含浸乃至埋込んで微多孔膜の機械的強度を向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液保持性とイオン透過性を有するポリフッ化ビニリデン樹脂の微多孔膜よりなるセパレータ膜、又は、電解液保持性とイオン透過性を有するポリフッ化ビニリデン樹脂の微多孔膜に繊維状基材を補強材として積層乃至埋込みをした一体成形セパレータ膜、及び前記セパレータ膜を用いたリチウムイオン電池。

【請求項2】 ポリフッ化ビニリデン樹脂を溶剤に溶解し、このドープを離型材上に流延した状態で、補強材としての繊維状基材をドープの中に含浸・浸漬して、一体化した後、非溶剤中で凝固させる湿式成膜方法で作った、電解液保持性とイオン透過性を有するポリフッ化ビニリデン樹脂の微多孔膜をセパレータ膜として用いたことを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項3】 請求項1又は2において、ポリフッ化ビニリデン樹脂を、ポリビニルピロリドン及び／又は非イオン活性剤を含有する溶剤に溶解したドープから湿式成膜方法で作ったセパレータ膜を用いたことを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項4】 請求項1、2、又は3に記載のセパレータ膜を膨潤させた後、電解液を含浸させる方法で作成したセパレータを用いたことを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項5】 請求項4に記載の電解液を含浸したセパレータを、電解質層として、正負電極で保持した構成を特徴とするリチウムイオン電池。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムイオン電池の性能向上を目的とするセパレータ及び該セパレータを用いたリチウムイオン電池に関する。

【0002】

【従来技術と解決課題】 リチウムイオン電池のセパレータには、ポリエチレン乃至ポリプロピレン樹脂製の多孔膜が用いられている。これらのセパレータでは、その孔部以外は樹脂そのものであり、その樹脂部分は疎水性であり絶縁体でもある為、リチウムイオン電池の電解液（電解質溶液）として一般的に使われている極性有機溶媒やリチウム塩との親和性が無い。従って、リチウムイオンの移動する通路はセパレータの孔部のみであり、ポリマー内部を移動することは出来ない。また電極との接触界面での馴染みが悪い為、界面電気抵抗が高い。更にこれらの疎水性セパレータは極性電解液とも馴染みが悪く、電解液の保持性が低い為、破損等の事故に際して液漏れを起こす危険性がある。

【0003】 又ポリオレフィン系樹脂のセパレータは電池の使用時に、何らかの事由で、電池の内部温度が上昇すると、電解液のイオン伝導度が高くなり、暴走する事がある。従って、このような疎水性であり、絶縁体部分をもつセパレータの欠点を改良して電池の内部抵抗を少

なくし、安全且つ電池効率を向上させることが望まれている。

【0004】 この要望への試みとして、ポリプロピレン樹脂製多孔膜セパレータに親水性モノマーをグラフト重合してリチウム電池に用いることが検討されている。Journal of Membrane Science 107(1995)155-164, J.L.Gineste, G. Pourcel. この方法により電解液への電解質リチウム塩の溶解濃度を上げられる事及び電極との濡れ性が改善されると共に充放電サイクル数が向上することが述べられている。また、ポリプロピレン多孔膜の細孔中にポリマー電解質を封入して、固体ポリマー電解質層を形成することが検討されている。J. Electrochem. Soc. Vol. 142, No.3, March 1995, K. M. Abraham, M. A. lamgir. この方法では液漏れの危険は回避されるが、電気伝導度が1～2桁低下する。

【0005】 前記の様に、液体電解質材料に置き換えて、電池にポリマー電解質材料を利用すると、液体電解質材料を用いた電池にみられる液漏れの問題が解消出来る上に、薄膜化や小型化が容易になるなどの多くの利点がある。この様な電池としてリチウムイオン導電性高分子電解質を用い、リチウム金属を負極活物質とするリチウム電池が知られている。しかし、固体電解質はその電気伝導度が、液体電解質の 10^{-2} S/cmに対し、 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cmと低い問題点がある。この問題を解決する手段として、高分子電解質に可塑剤として極性有機溶媒を用いる、所謂ゲル電解質が検討されているが、その電気伝導度も 10^{-4} S/cmレベルが現状である。その上、ゲル電解質には機械的強度が無い為、圧力によっては電極が接触する危険がある。

【0006】

【発明の概要】 本発明者等は本願の基礎出願において、前記のセパレータの電解液保持性とイオン透過性に関し改良を提案した。即ち、この様な高分子多孔膜の特長と高分子電解質の特長に着目し研究を重ねた結果、ポリフッ化ビニリデン微多孔膜を、セパレータ膜として、例えば、極性有機溶媒で膨潤させた後、含浸溶媒をリチウム塩を含む電解液で置換したものをセパレータとし、これを電解質層として電池を構成すると、室温で 10^{-2} S/cmオーダーの電気伝導度となり、高効率で安全性の高いリチウムイオン電池への応用が可能であることを発見した。

【0007】 上記の電導度向上の機構は判らないが、ポリフッ化ビニリデン樹脂は高結晶性の高分子であるから、このポリマーの多孔膜は通常リチウム系電池で用いられる極性有機溶媒には溶解しない。従って、電池内では膜としての形態を保持し電極の接触を阻止するセパレータとしての本来の機能を果たす。一方、ポリフッ化ビニリデンは極性高分子であるから極性有機溶媒に或る程度膨潤する。即ちポリフッ化ビニリデンは極性有機溶媒に膨潤するが、溶解しない。しかもポリフッ化ビニリデ

ンは誘電率の非常に高い高分子であるから、リチウム塩の解離を促し、リチウムイオンの濃度を高める働きがある。即ち、細孔内のイオンの通過のみでなく、細孔の隔壁である膨潤したポリフッ化ビニリデンの内部でもイオンが通過する条件が作られると推定される。

【0008】しかもポリフッ化ビニリデンは電解液で膨潤するが、電解液に溶解しないので、細孔内の電解液の粘性を増大させることなく電解液本来の電気伝導度を保持することが出来る。また膨潤したポリフッ化ビニリデンは電極との馴染みがよく、両電極界面での電気抵抗が低い。リチウムイオン電池の電極は、一般的に活物質を、ポリフッ化ビニリデンをバインダーとして銅、アルミの箔に結着したものであり、このポリフッ化ビニリデンの存在がポリフッ化ビニリデンセパレータとの親和性を良くし、界面電気抵抗を低くする理由となることは推定される。更にポリフッ化ビニリデンの微多孔膜の細孔は通常のリチウム系電解質溶液との親和性が高いので、液の保持性がよく液漏れが起こり難いことも大きな特長である。

【0009】又電池の使用時に電池は内部温度が上昇すると、ポリフッ化ビニリデン微多孔膜は有機電解液を吸収、膨潤する。この為に(1)微孔中の電解液が減少し且つ孔径が小さくなる(2)膨潤したポリフッ化ビニリデンはゲル電解質になる。以上の結果、イオン伝導度が低下し電池内部の温度上昇は阻止される。更に電池中の有機電解液は量的に制約があるので、ポリフッ化ビニリデンが無限に膨潤、即ち溶解する事は無い。(3)ポリフッ化ビニリデンに吸い込まれた有機溶媒はゲルに働く浸透圧により、ゲル中に保持されるので、漏出することは無い。(4)ゲルが負極の表面に密着するので、デンドライトが発生し難い、等の特長を有する。

【0010】ポリフッ化ビニリデンの多孔膜は公知であり、その製造方法に関する先行技術は多く発表されているが、その用途はポリフッ化ビニリデンの耐薬品性と耐熱性を生かした分離膜であり、中には多孔膜の一般的な用途として電池セパレータが述べられていても、リチウムイオン電池のセパレータとして用いた場合の効果と特長を示したものは存在しない。(特開昭49-126572、50-35265、58-91731、64-38448)

【0011】ポリマーを溶剤に溶解したドープを、離型材上に流延した後、ジメチルホルムアミドを含む水(非溶剤)中に浸漬して、電池セパレータ用の多孔膜を得る湿式法の成膜については、本発明者等は特開平2-276153号、特願平7-46045号に示した。本願の湿式法で得られる微多孔膜の細孔の形態は、前記の特願平7-46045号で説明し、図示したものを参考にし得るが、本願では、セパレータが膨潤状態で電解液を含浸しているので、電子顕微鏡等で拡大して観察し得る細孔以外に膨潤した樹脂体内部のイオン通過が電導性に寄

与すると推理される点を考慮すべきである。

【0012】

【実施例1】電解液及びセルの作成はアルゴンを充満したドライボックスの中でマンピュレータを用いて実施した。

1) 正極の作成

正極活物質としての LiCoO_2 と、導電剤としての黒鉛と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを混合して作成した粉末に、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン

を、この粉末の60重量%加え90分間混練し、これを正極スラリーとした。このスラリーをコーティング装置で厚さ20 μm の銅箔に塗布した後、乾燥機で乾燥固化させた後、プレスローラーを通過させて均一な厚み(0.2mm)の正極を形成した。その後、寸法カットしリード板を溶接して正極を完成した。

【0013】2) 負極の作成

リチウムイオンのドープ、脱ドープが可能な炭素質材料としてのピッチコークスを69重量%、導電剤としてのアセチレンブラックを10重量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン21重量%を混合して作成した粉末に、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン

を、この粉末の140重量%加えて90分間混練して負極スラリーとした。このスラリーをコーティング装置で厚さ10 μm のアルミ箔に塗布した後、乾燥炉で乾燥固化させた後、プレスローラーで均一な厚み(0.2mm)の負極を形成した。その後寸法カットしリード板を溶接して負極を完成した。

【0014】3) ポリフッ化ビニリデン微多孔膜の作成

ポリフッ化ビニリデン15重量部を、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)85重量部、成膜助剤の非イオン活性剤3重量部及びポリビニルピロリドン2重量部と混合し90分間攪拌してドープを作成した。このドープを離型紙上に流延した後、5重量部のジメチルホルムアミドを含む水の中に浸漬して凝固させ、その後水洗、乾燥して、厚み25 μm 、多孔度60%のポリフッ化ビニリデンの微多孔膜を作成した。上記成膜助剤としての非イオン活性剤としては：エーテル型(例ポリオキシエチレンオレイルエーテル)、アルキルフェノール型(例ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンセスキ 2-エチルヘキシル フォスフェート)、エステル型(例ポリオキシエチレンモノラウレート)、ソルビタンエステル型(例ソルビタンモノステアレート)等が使用可能である。

【0015】4) 電解質層の作成

極性有機溶媒には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比2:2:1で混合した溶媒を用いた。電解液としては、この溶媒に6フッ化リン酸リチウム及び過塩素酸リチウムをそれぞれ1モル/1及び0.3/1の濃度に溶解したものを用いた。湿式法で得たポリフッ化ビニリデン細孔膜を上記

溶媒に一日浸漬し、細孔中に溶媒を十分含浸乃至浸透させてから、これを電解液に一日浸漬して、溶媒と電解液を十分置換したセパレータを電解質層（正極と負極でセパレータを挟む構成ではセパレータは両極の間を結ぶ電解質層となる）として用いた。

【0016】5) 電気伝導度の測定

上記で作成したセパレータを正極と負極との間に挟み、E G & G Princeton Applied Research M378 インピーダンスシステムで測定した。周波数5Hzと100Hzの間でインピーダンススペクトロスコピーを用いて電気伝導度を決めた。

【0017】

【比較例1】多孔膜として、Hoechst Celanese 社のCelgard（ポリプロピレン製で膜厚25 μ m、多孔度55%）のものを用いた以外は実施例1と同様にして比較した。

【0018】

【発明の効果】上記実施例の25℃でのセパレータの電気伝導度は7.5 $\times 10^{-3}$ S/cmであり、比較例1では3 $\times 10^{-4}$ S/cmであった。また、実施例1の場合には電解液を含む膜を垂直に垂らしても液の滴下流失はせず、比較例1の場合は液が滴下し易かった。上述の様にポリフッ化ビニリデン微多孔膜をリチウムイオン電池のセパレータに用いることによって、電池効率が良く、液漏れの危険性が少ない電池を作ることが出来、その電解液保持性とイオン透過性の工業的価値は極めて大である。

【0019】

【発明の概要、続】更に本発明者等のその後の研究により、ドーブを離型材上に塗布し、次いで凝固に入る直前に不織布等の極薄の補強材を積層乃至埋込みして、ポリフッ化ビニリデン樹脂の微多孔膜の機械特性に補強効果をもたらすことが可能となった。即ち、本願で追加する発明の概要は、ポリフッ化ビニリデン樹脂を溶剤に溶解し、このドーブを離型材上に流延した状態で、補強材としての繊維状基材を離型材上のドーブの中へ含浸・浸漬して積層乃至埋込み、一体化した後、非溶剤中で凝固させる湿式成膜方法で作成した、電解液保持性とイオン透過性を有するポリフッ化ビニリデン樹脂の微多孔膜をセパレータ膜、及び該セパレータ膜を用いたリチウムイオン電池に関する。そして、前記において、補強材としての繊維状基材は積層、張り合わせて複合繊維状基材としてから、離型材上のドーブへの含浸・浸漬に使用することに関する。

【0020】上記の繊維基材による補強を実施する場合の主な実施条件について好適な範囲を示すと次の通り。

1) ドーブ調製

ポリフッ化ビニリデン樹脂：基礎発明に同じ。

ドーブ中の樹脂濃度：5-30%。

溶媒：N-メチル-2-ピロリドン（NMP）その他、

ジメチルフォルムアルデヒド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）。

界面活性剤：ポリオキシエチレンセスキ 2-エチルヘキシル フォスフェート、その他エーテル型、エステル型、ソルビタエステル型非イオン活性剤。

その他の配合剤：ポリビニルピロリドン（分子量：10,000-1,200,000）、ポリエチレングリコール、水不溶性部分架橋ポリエチレングリコール。

ドーブ粘度：3,000-30,000 cps/20℃。

【0021】2) 繊維状基材

ポリエチレン、ポリプロピレン、又はポリプロピレンを芯材にポリエチレンを鞘材にした繊維材料を湿式又は乾式で混抄、混合して低融点部分をバインダーとしてシート状に成形した不織布であり、重量：5-40.0 g/m²、厚み：10-70 μ m、引張り強度：タテ1.0-2.0 Kg/15mm幅、透気度：0.0-100 sec/100cc（ガーレ、JIS-P-8117）を有し、且つ繊維基材の構成繊維がドーブ溶剤の表面張力（NMPの表面張力：41ダイン/cm、25℃）に匹敵する表面張力を示す様に例えば、親水化処理がなされている極薄不織布が好ましい。

【0022】更に補強繊維基材は構成繊維の方向がランダムに配列された通常の不織布以外に、経緯直交配列の不織布であってもよい、更に複数枚の不織布を重ね合わせて複合補強材を構成して用いてもよい。

【0023】3) セパレータ膜条件

ドーブ付量：5.0-40.0（dry）g/m²

膜厚み：25-75 μ m

膜重さ：15.0-65.0 g/m²

透気度：5-500 sec/100cc

【0024】

【実施例2】実施例2で使用した不織布は、ポリエチレン、ポリプロピレンを用いた混合繊維を湿式で混抄したもの（重量：11 \pm 3 g/m²、厚み：0.030-0.032mm、透気度：0.0 \pm 1 sec/100cc（JIS-P-8117）、繊維の表面張力：38ダイン/cm以上である。

【0025】成膜条件について述べると、離型材上に流延されたドーブに繊維補強基材を積層、埋込みする以外の条件は前記実施例1の場合と同様である。即ち、ポリフッ化ビニリデン15重量部を、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）85重量部、成膜助剤の非イオン活性剤3重量部及びポリビニルピロリドン2重量部と混合し90分間攪拌してドーブを作成した。このドーブを離型紙上に流延した後、前記繊維基材をドーブ中に埋め込んでから、5重量部のジメチルホルムアミドを含む水の中に浸漬して凝固させ、その後水洗、乾燥して、繊維補強したポリフッ化ビニリデンの微多孔膜を作成した。

【0026】得られた膜の性質は次の通り。

重量：19.0 g/m²

厚み：41 μm

透気度：18-19 sec/100 cc

引張り強さ：タテ；5.14 kg/50 mm幅/200 mm/min

ヨコ；1.53 kg/50 mm幅/200 mm/min

【0027】電気伝導度の測定

前記の測定法で得られた結果は7.5 X 10⁻³ S/cm, 25℃であり、実施例1の結果に相当する。

【0028】

重量：23.0 g/m²

厚み：53 μm

透気度：12-13 sec/100 cc

引張り強さ：タテ；5.33 kg/50 mm幅/200 mm/min

ヨコ；1.54 kg/50 mm幅/200 mm/min

尚、第1図に実施例3で得られた微多孔膜の断面写真を示す。この例の膜は補強材の表裏にポリフッ化ビニリデン層が生成し、補強材層は埋め込まれた構造をなしている。

【0029】上記実施例2、3、その他の試験例から得られた知見。

②補強繊維基材の繊維の表面張力が35ダイン/cm以上（好ましくは38ダイン/cm以上）であれば、離型材上のポリフッ化ビニリデンのドーブは繊維基材との親和性が良く、ドーブ中に含浸・浸漬して埋込み一体化が出来る。繊維の表面張力が35ダイン/cm未満であれば、積層乃至張り合わせ状態での一体化が可能である。

③ドーブ付量：8.0 g/m²、不織布重量：11.0 g/m²、厚み：8.0 μmの組み合わせではポリフッ化ビニリデンの微多孔膜が表裏に略均一に生成する。ド

*【実施例3】実施例2と同様な条件でポリフッ化ビニリデン樹脂の付量を12.0 g/m² (dry) にし、その他の不織布、離型材、加工成膜条件は同様にして繊維補強膜を得た。得られた膜の性質は次の通り。

*

ープ付量：10.0 g/m² (dry) 以上にすると、表裏のポリフッ化ビニリデン微多孔膜の厚みが厚くなり断面構造は表裏対称に近くなり、孔径の分布は非対称状態になる。又膜の対称性構造は繊維補強材の重量、厚みを変えることでも、選択し得る。

20 【0030】

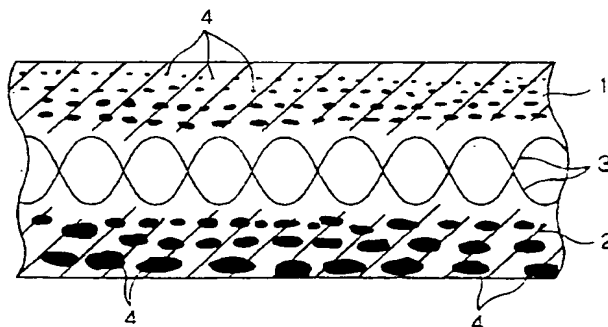
【発明の効果、続】得られた微多孔膜の機械的強度は、工業的な電池組立て作業で要求されている強度に答えるものであり、実用化に大きく貢献する。

【0031】

【図面の簡単な説明】

【第1図】 第1図は繊維補強した微多孔膜の模式断面図を示す。1は表樹脂層、2は補強繊維基材、3は裏樹脂層、4は空洞。裏樹脂層が離型材に接していた側である。

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 上林 夏一郎
大阪府泉南市樽井6丁目29番1号 東洋ク
ロス株式会社内

(72)発明者 三浦 彰
大阪府泉南市樽井6丁目29番1号 東洋ク
ロス株式会社内

(72)発明者 前田 静男
大阪府泉南市樽井6丁目29番1号 東洋ク
ロス株式会社内

(72)発明者 渡辺 志郎
大阪府泉南市樽井6丁目29番1号 東洋ク
ロス株式会社内